

## ANALISIS STRUKTUR DAN SPESIES PERMUKAAN TERHADAP KEREAKTIFAN MANGKIN OKSIDA MANGAN – TIMAH

MOHD TAHIR AHMAD<sup>1</sup>, WAN AZELEE WAN ABU BAKAR<sup>2</sup> DAN  
NOR AZIAH BUANG<sup>3</sup>

**Abstract.** Tin(IV) oxide when doped with other metal oxides exhibit interesting activities to be studied further. In this research, tin(IV) oxide was doped with Mn(II) and Mn(IV) at various composition ratios and calcination temperatures using an impregnation method. The catalytic performance of the prepared sample were investigated using a fixed bed micro-reactor system which resembled the actual exhaust gas condition. For catalyst sample doped with Mn(II) 40:60, the catalytic results have shown their potential as 2-way catalyst that are comparable with the commercial catalyst (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Hopcalite (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)). Catalyst sample gave a 100% conversion (T<sub>100</sub>) at a low temperature of T<sub>100</sub> = 100°C for CO and T<sub>100</sub> of 300 for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. To verify the relationship between the structures of the catalyst sample with their catalytic capabilities, characterisation analysis by XPS and XRD were performed. XPS analysis recalled the existence of manganese oxides with oxidation numbers of +2 and +3 at calcination temperatures of 400 and 600°C. This finding is supported by XRD analysis which showed that the manganese oxide was contributed by Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Therefore the best catalytic activities could be achieved with a catalyst sample prepared under a mixture of the two oxidation numbers. More over from the XRD technique, the degree of crystallinity of the catalyst sample increase as the calcination temperature increases.

**Keywords:** Catalytic activity, XPS and XRD.

**Abstrak.** Oksida timah (IV) dengan kehadiran bahan pendop memperlihatkan pelbagai aktiviti yang menarik untuk dikaji dengan mendalam. Dalam kajian ini oksida timah (IV) didopkan dengan Mn(II) dan Mn(IV) pada pelbagai nisbah komposisi dan suhu pengkalsinan menggunakan kaedah pengisitepuan. Bagi melihat aktiviti pemangkinan, sampel mangkin diuji menggunakan sistem reaktor mikro padatan tetap yang menghampiri keadaan sebenar ekzos kenderaan bermotor. Hasil ujian menunjukkan sampel mangkin yang didopkan dengan Mn(II) pada nisbah komposisi 40:60 berpotensi sebagai mangkin dua arah yang setanding dengan mangkin komersil, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Hopcalite (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Pengoksidaan lengkap 100% (T<sub>100</sub>) berlaku pada suhu yang rendah iaitu T<sub>100</sub> = 100°C bagi gas CO dan T<sub>100</sub> = 300°C bagi gas propana. Bagi memahami kaitan struktur dan keupayaan pemangkinan sampel mangkin, dua teknik pencirian dilakukan iaitu XPS dan XRD. Pencirian melalui teknik XPS mengenalpasti oksida mangan wujud dengan nombor pengoksidaan +2 dan +3 pada suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Kewujudan nombor pengoksidaan tersebut disahkan melalui teknik XRD iaitu bagi oksida mangan disumbang oleh Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Didapati aktiviti pemangkinan yang terbaik bagi sampel mangkin ialah apabila

<sup>1, 2 & 3</sup>Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Skudai, Johor Bahru, Johor Darul Ta'zim.

sampel mangkin berada dalam percampuran kedua-dua nombor pengoksidaan tersebut. Dari pada teknik XRD juga didapati darjah kehabluran sampel mangkin meningkat apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan.

*Kata kunci:* Aktiviti pemangkinan, XPS dan XRD

## 1.0 PENGENALAN

Dewasa ini masalah pencemaran udara menjadi isu utama di banyak negara terutama di negara-negara sedang membangun seperti Malaysia. Masalah alam sekitar ini juga menjadi isu utama kerana ia adalah isu sejagat dan perlu ditangani segera [1–2]. Pencemaran alam sekitar datangnya daripada banyak sumber dan salah satu sumbernya adalah daripada pencemaran oleh asap kenderaan bermotor [1–2]. Asap yang dikeluarkan oleh ekzos kenderaan mengandungi karbon monoksida (CO), sulfur dioksida (SO<sub>x</sub>), oksida nitrogen (NO<sub>x</sub>), pencemar udara fotokimia, hidrokarbon (HC) dan zarah terampai yang merbahaya kepada kesihatan manusia, ekologi dan alam sekitar [3]. Bagi mengatasi masalah ini teknologi rawatan menggunakan mangkin telah dibangunkan yang mana jumlah pencemaran dan hasil sampingan yang tidak dikehendaki dapat dikurangkan. Pengubah pemangkinan yang digunakan terbukti menunjukkan kesan yang efektif untuk menyingkirkan gas-gas toksik HC, CO dan NO<sub>x</sub> [4].

Pengubah pemangkinan merupakan salah satu komponen di dalam ekzos kenderaan. Pengubah pemangkinan adalah satu sistem yang berjaya merawat pencemaran gas-gas toksik daripada kenderaan bermotor sebelum dikeluarkan daripada ekzos kenderaan. Pengubah pemangkinan yang dikenali sebagai mangkin 3-arah terdiri daripada kumpulan logam platinum, paladium dan rhodium merupakan mangkin adi yang berupaya mengoksidakan CO dan HC dan pada masa yang sama berupaya menurunkan NO<sub>x</sub> [5]. Namun demikian pengubah pemangkinan ini terdiri daripada unsur-unsur yang mahal dan kos perbelanjaan bagi mensintesisnya adalah tinggi. Di samping itu suhu yang tinggi masih perlu dibekalkan bagi membolehkan tindak balas pertukaran berlaku. Kajian pengubah pemangkinan daripada mangkin oksida tak adi seperti oksida timah, oksida serium, oksida mangan dan oksida zirkonium terbukti menunjukkan aktiviti pemangkinan yang baik di samping kos perbelanjaan yang murah. Kajian lanjut perlu dijalankan berikutan penggunaan pengubah pemangkinan hendaklah berupaya menyediakan satu sistem yang stabil terhadap suhu. Ini kerana suhu berubah secara berterusan daripada suhu persekitaran kepada 1000°C. Selain itu mangkin tersebut mesti boleh berfungsi tanpa penyelenggaraan dan mampu bertahan untuk 100,000 km. Kertas kerja ini membincangkan sebatian oksida timah (IV) yang didopkan dengan Mn(II) dan Mn(IV), dalam usaha menyediakan suatu mangkin bukan adi bagi rawatan pencemaran udara.

## 2.0 EKSPERIMEN

### 2.1 Penyediaan Oksida Timah (IV) ( $\text{SnO}_2$ )

Oksida timah (IV) ( $\text{SnO}_2$ ) disediakan melalui tindak balas  $\text{SnCl}_4$  dan  $\text{NH}_3$  dengan penambahan air tersuling tiga kali (tdw) secara ko-pemendakan [5]. Sebanyak 75.0 gram  $\text{SnCl}_4$  ( $33.69 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_4$ ) dengan ketumpatan  $2.226 \text{ gcm}^{-3}$  digunakan. Larutan  $\text{SnCl}_4$  dimasukkan ke dalam kelalang bulat tiga leher (2.0 liter) yang mengandungi  $400 \text{ cm}^3$  tdw. Campuran tersebut diaduk selama setengah jam. Selepas setengah jam, larutan  $\text{NH}_3$  dititiskan sedikit demi sedikit untuk mendapatkan mendakan putih dan hasil akhir campuran ditetapkan pada pH 4.0.

### 2.2 Penyediaan Sampel Mangkin

Sampel mangkin yang disediakan dengan kaedah pengisitepuan. Oksida timah (IV) ( $\text{SnO}_2$ ) didopkan dengan Mn(II) ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fluka 97%)) dan Mn(IV) ( $\text{MnO}_2$  (Riedel 90–95%)) dengan nisbah komposisi Sn:Mn sebagai 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 dan 55:45. Oksida timah (IV) ( $\text{SnO}_2$ ) dimasukkan ke dalam kelalang satu leher ( $250 \text{ cm}^3$ ) yang mengandungi air tersuling tiga kali dan diaduk selama 30 minit menggunakan pemutar bermagnet. Hasil yang di peroleh dikeringkan dalam ketuhar pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 24 jam dan dikalsinkan pada pelbagai suhu iaitu  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  dan  $1000^\circ\text{C}$ .

### 2.3 Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian ini dilakukan dengan menggunakan reaktor mikro padatan tetap. Sampel mangkin (0.5 g) dimasukkan ke dalam tiub kaca pyrex dan diaktifkan dalam reaktor pada suhu pengolahan  $300^\circ\text{C}$  selama satu jam di bawah aliran udara ( $21\% \text{ O}_2 + 79\% \text{ N}_2$ ). Kemudian sampel dibiarkan sejuk pada suhu bilik dengan aliran udara. Sampel mangkin diuji terhadap gas CO di bawah keadaan kaya oksigen ( $4\% \text{ CO}$ ,  $20\% \text{ O}_2$  dan  $76\% \text{ N}_2$ ) pada kadar aliran  $96 \text{ mL/min}$ . Sementara bagi gas  $\text{C}_3\text{H}_8$  adalah di bawah keadaan stoikiometri ( $3\% \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $20\% \text{ O}_2$  dan  $77\% \text{ N}_2$ ) pada kadar aliran  $97 \text{ mL/min}$ . Aktiviti pengoksidaan gas CO dan gas  $\text{C}_3\text{H}_8$  dikesan menggunakan alat spektrometer FTIR. Pengoksidaan gas CO kepada gas  $\text{CO}_2$  dapat dilihat dengan penyusutan keamatan regangan CO pada puncak kawasan mod regangan  $2244\text{--}2022 \text{ cm}^{-1}$ . Pengoksidaan gas  $\text{C}_3\text{H}_8$  kepada gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  diikuti pada mod regangan  $\text{C}_3\text{H}_8$  iaitu pada kawasan  $3040\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$  manakala pembentukan puncak gas  $\text{CO}_2$  kelihatan pada mod regangan  $2379\text{--}2259 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.4 Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X (XPS)

Sampel dianalisis menggunakan peralatan Kratos jenis spektrometer XSAM HS bagi mengetahui keadaan pengoksidaan spesies di permukaan sampel. Sumber sinar-

X  $MgK_{\alpha}$  (1253.6 eV) digunakan dan spektrum diambil pada arus 10 mA dengan sumber tenaga 14 kV. Puncak C-1s bagi karbon pada nilai tenaga ikatan 284.5 eV digunakan sebagai rujukan kedua [6, 7]. Imbasan lebar dilakukan dalam julat 10–1100 eV dan direkodkan pada tenaga laluan 160 eV. Sementara imbasan sempit dilakukan pada tenaga laluan 20 eV bagi kawasan C-1s, O-1s, N-1s, F-1s, S-2p dan Li-1s. Semasa imbasan dilakukan, tekanan pada kebuk analisis sampel bersamaan dengan  $5 \times 10^{-9}$  torr. Semua spektrum aras teras didekonvolusi menggunakan perisian Vision yang disediakan oleh peralatan Kratos.

## 2.5 Pembelauan Sinar-X (XRD)

Sampel dianalisis menggunakan difraktometer sinar-X jenis D5000 Siemens Kristalloflex. Alat ini beroperasi pada 40 kV/30 mA menggunakan radiasi  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Sudut belauan,  $2\theta$  adalah dalam julat 10–80°. Data yang diperoleh dibandingkan dengan pengkalan data Fail Pembelauan Serbuk (JCPDF) yang dibekalkan bersama perisian tersebut [8].

## 3.0 HASIL DAN PERBINCANGAN

### 3.1 Pengoksidaan Gas CO Menggunakan Mangkin Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub>.

Ujian awal dilakukan dengan nisbah komposisi Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> (90:10) pada pelbagai suhu pengkalsinan (60, 400, 600, 800 dan 1000°C).

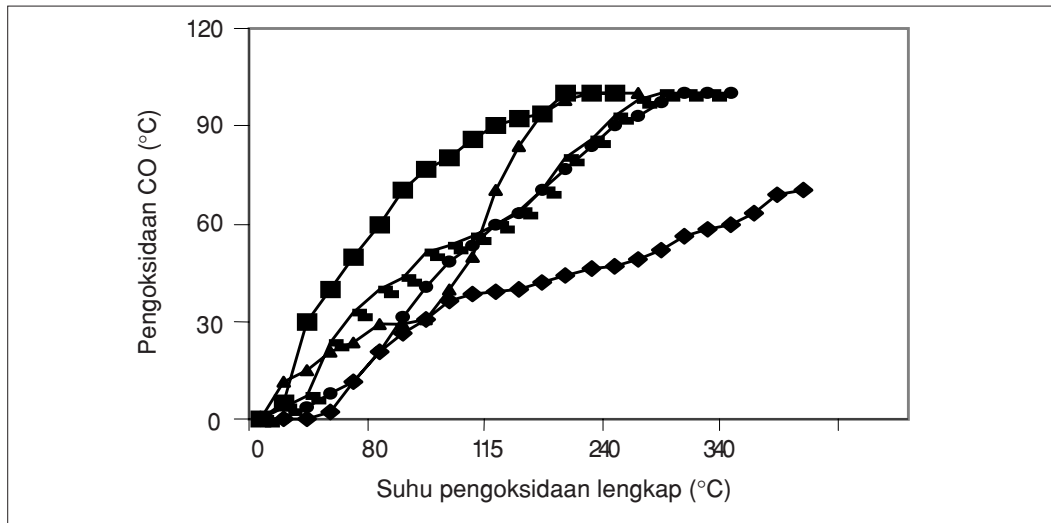
**Jadual 1** Pengaruh suhu pengkalsinan ke atas mangkin berasaskan oksida timah (IV)-dop -Mn(II) dan -Mn(IV) dengan nisbah komposisi 90:10 ke atas pengoksidaan gas CO.

Sampel mangkin	Suhu pengoksidaan lengkap gas CO (T <sub>100</sub> ) (°C)				
	60	400	600	800	1000
Mn(II)/SnO <sub>2</sub>	500(70%)*	180	200	290	310
Mn(IV)/SnO <sub>2</sub>	190	160	175	210	250

\*Hanya 70% pengoksidaan gas CO pada suhu kajian maksimum 500°C.

Jadual 1 menunjukkan bahawa mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> mengoksidakan gas CO dengan lengkap pada suhu terendah apabila sampel dikalsinkan pada suhu 400°C (T<sub>100</sub> = 180°C). Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan, keaktifan mangkin menurun dengan T<sub>100</sub> = 200°C pada suhu 600°C, T<sub>100</sub> = 290 dan T<sub>100</sub> = 310°C pada masing-masing suhu 800 dan 1000°C (Rajah 1).

Bagi sampel Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> pula, didapati keaktifan mangkin lebih baik yang mana pengoksidaan lengkap gas CO, T<sub>100</sub> = 160°C dicapai pada suhu pengkalsinan



**Rajah 1** Peratus pengoksidaan gas CO melawan suhu pengkalsinan bagi sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (10:90) yang dikalsinkan pada pelbagai suhu: ◆: 60°C, ■: 400°C, ▲: 600°C, ⊠: 800°C, ●: 1000°C.

sampel 400°C. Namun peningkatan suhu pengkalsinan sampel mangkin pada suhu 600, 800 dan 1000°C, menunjukkan pertambahan suhu pengoksidaan lengkap gas CO, masing-masing pada  $T_{100} = 175, 210$  dan  $250^\circ\text{C}$ .

Daripada Jadual 1, didapati kedua-dua sampel mangkin menunjukkan aktiviti pemangkinan yang baik pada suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Suhu optimum pengoksidaan lengkap gas CO bagi sampel Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> dicerap pada suhu pengkalsinan 400°C. Untuk kajian selanjutnya pelbagai nisbah komposisi bahan pendop dalam sampel kajian yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C digunakan.

### 3.2 Kajian Pelbagai Nisbah Mn(II) dan Mn(IV) bagi Mangkin Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> Terhadap Pengoksidaan gas CO

Pelbagai nisbah komposisi bahan pendop bagi sistem mangkin Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> telah dikaji (Jadual 2 dan 3). Sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> dengan nisbah komposisi 20:80 yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C masing-masing memberikan pengoksidaan lengkap gas CO pada  $T_{100} = 230$  dan  $280^\circ\text{C}$ . Apabila nisbah komposisi bahan pendop ditingkatkan kepada 30:70, diperoleh  $T_{100}(\text{CO}) = 120^\circ\text{C}$  dan  $180^\circ\text{C}$  bagi masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Pada nisbah komposisi 40:60 pula, suhu optimum pengoksidaan CO tercapai pada  $T_{100} = 100^\circ\text{C}$  dan  $T_{100} = 135^\circ\text{C}$  bagi masing-masing suhu pengkalsinan sampel pada 400 dan 600°C (Rajah 2).

Nilai aktiviti tentu,  $S_A$  bagi tiga nisbah komposisi sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> terhadap pengoksidaan lengkap gas CO berada antara 0.2539 mol/g/j dan meningkat kepada 0.3764 mol/g/j seiring dengan peningkatan kandungan Mn(II) dalam sampel (Jadual 2). Penguraian awal ( $T_{LO}$ ) bagi mangkin berlaku pada suhu antara 50°C hingga 80°C. Apabila pendop Mn(II) ditambahkan seterusnya kepada 45:55, didapati aktiviti pemangkinan menurun dengan  $T_{100}(\text{CO}) = 240^\circ\text{C}$  dan  $280^\circ\text{C}$ , bagi masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan  $600^\circ\text{C}$ .

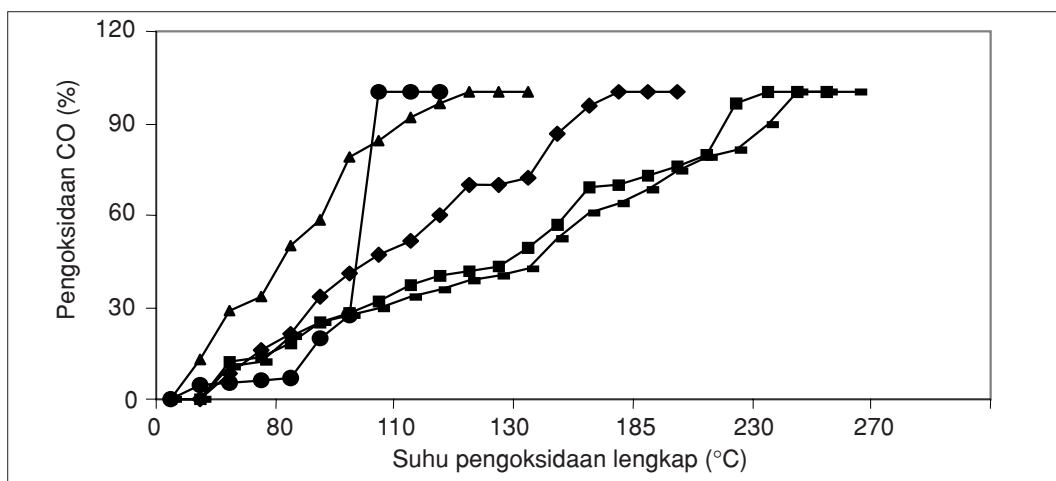
**Jadual 2** Kesan Nisbah Bahan Pendop ke atas Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> terhadap Aktiviti Pemangkinan bagi Pengoksidaan Gas CO.

Nisbah komposisi Mn(II) : SnO <sub>2</sub>	Suhu pengkalsinan (°C)	$T_{LO}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_{100}$ (°C) <sup>b</sup>	Aktiviti tentu $S_A$ (mol/g/j) <sup>c</sup>
20 : 80	400	SB	230	0.2791
	600	SB	280	0.2539
30 : 70	400	SB	120	0.3572
	600	SB	180	0.3099
40 : 60	400	SB	100	0.3764
	600	SB	135	0.3441
45 : 55	400	SB	240	0.2737
	600	SB	280	0.2539

SB : Suhu bilik (25-30°C), <sup>a</sup> $T_{LO}$  = Suhu penguraian awal

<sup>b</sup>  $T_{100}$  = Suhu pengoksidaan lengkap 100%

<sup>c</sup> Aktiviti tentu dalam unit : mol tertukar/g sampel/jam pada  $T_{100}$



**Rajah 2** Graf Peratus Pengoksidaan CO oleh Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada Suhu 400 °C bagi berbagai-bagai Nisbah Komposisi Bahan Pendop : ◆ : 10:90, ■ : 20:80, ▲ : 30:70, ● : 40:60, ─ : 45:55

Bagi sampel mangkin Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub>, empat nisbah komposisi bahan pendop yang berbeza disediakan (Jadual 3). Nisbah komposisi 20:80 memberikan aktiviti pemangkinan yang lebih baik berbanding dengan nisbah komposisi 10:90 dengan T<sub>100</sub>(CO) = 150°C dan T<sub>100</sub> = 160°C pada masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Seterusnya apabila nisbah komposisi ditingkatkan kepada 30:70, diperoleh aktiviti pemangkinan terbaik bagi mangkin ini dengan T<sub>100</sub> = 105°C pada suhu pengkalsinan 400°C dan T<sub>100</sub> = 145°C pada suhu pengkalsinan 600°C. Aktiviti tentu bagi pengoksidaan lengkap gas CO bagi sampel mangkin ini berada dalam julat 0.3242 mol/g/j dan meningkat kepada 0.3714 mol/g/j apabila kandungan Mn(IV) di dalam sampel mangkin bertambah. Suhu penguraian awal, T<sub>LO</sub> bagi keempat-empat sampel mangkin ini berlaku pada suhu bilik. Apabila nisbah pendop ditingkatkan seterusnya kepada 40:60, suhu pengoksidaan lengkap gas CO (T<sub>100</sub>) juga meningkat, T<sub>100</sub> = 110°C dan T<sub>100</sub> = 160°C pada masing-masing suhu pengkalsinan sampel 400 dan 600°C. Begitu juga bagi nisbah komposisi sampel 45:55, diperoleh T<sub>100</sub> (CO) = 180°C dan 200°C pada masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C.

**Jadual 3** Kesan Nisbah Bahan Pendop ke atas Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> terhadap Aktiviti Pemangkinan bagi Pengoksidaan Gas CO.

Nisbah komposisi Mn(II) : SnO <sub>2</sub>	Suhu pengkalsinan (°C)	T <sub>LO</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>100</sub> (°C) <sup>b</sup>	Aktiviti tentu S <sub>A</sub> (mol/g/j) <sup>c</sup>
20 : 80	400	SB	150	0.3319
	600	SB	160	0.3242
30 : 70	400	SB	105	0.3714
	600	SB	145	0.3359
40 : 60	400	SB	110	0.3666
	600	SB	160	0.3242
45 : 55	400	SB	180	0.3099
	600	SB	200	0.2968

SB : Suhu bilik (25-30°C), <sup>a</sup>T<sub>LO</sub> = Suhu penguraian awal

<sup>b</sup>T<sub>100</sub> = Suhu pengoksidaan lengkap 100%

<sup>c</sup> Aktiviti tentu dalam unit : mol tertukar/g sampel/jam pada T<sub>100</sub>

### 3.3 Pengoksidaan Gas Propana (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) menggunakan Mangkin Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub>.

Mangkin dengan nisbah komposisi SnO<sub>2</sub>: pendop 90:10 telah digunakan sebagai ujian awal. Jadual 4 memperlihatkan corak yang serupa sepertimana pengoksidaan gas CO yang mana suhu pengkalsinan 400 dan 600°C menunjukkan aktiviti pemangkinan yang terbaik berbanding pada suhu pengkalsinan yang lain.

**Jadual 4** Pengaruh Suhu Pengkalsinan ke atas Mangkin berasaskan Oksida Timah (IV)-dop -Mn(II) dan -Mn(IV) dengan Nisbah Komposisi 90:10 ke atas Pengoksidaan Gas Propana.

Sampel mangkin	Suhu bagi pengoksidaan lengkap gas C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (T <sub>100</sub> ) (°C)				
	60	400	600	800	1000
Mn(II)/SnO <sub>2</sub>	500(58%)	420	450	500(70%)	500(68%)
Mn(IV)/SnO <sub>2</sub>	500(66%)	400	440	500(76%)	500(62%)

\*Nilai dalam kurungan menunjukkan peratus pengoksidaan pada suhu kajian maksimum 500°C.

Walau bagaimana pun secara keseluruhan semua sampel memerlukan suhu yang tinggi untuk pengoksidaan lengkap (T<sub>100</sub>) gas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Bagi sampel Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (90:10), T<sub>100</sub> = 420°C diperoleh dari suhu pengkalsinan sampel 400°C dan T<sub>100</sub> = 450°C pada suhu pengkalsinan 600°C. Manakala bagi sampel Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> (90:10) memberikan T<sub>100</sub> = 400 dan 440°C pada masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Keputusan ini menunjukkan suhu pengkalsinan sampel pada 400°C adalah yang terbaik bagi pengoksidaan lengkap gas propana. Seterusnya bagi sampel yang dikalsinkan pada suhu yang lebih tinggi iaitu 800 dan 1000°C, aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan gas propana bagi kedua-dua sampel mangkin menurun sebanyak 62–76%.

### 3.4 Kajian Pelbagai Nisbah Mangkin Mn(II) dan Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> Terhadap Pengoksidaan Gas Propana.

**Jadual 5** Kesan Nisbah Bahan Pendop ke atas Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> terhadap Aktiviti Pemangkinan bagi Pengoksidaan Gas Propana

Nisbah komposisi Mn(II) : SnO <sub>2</sub>	Suhu pengkalsinan (°C)	T <sub>LO</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>100</sub> (°C) <sup>b</sup>	Aktiviti tentu S <sub>A</sub> (mol/g/j) <sup>c</sup>
20 : 80	400	230	440	0.1990
	600	250	460	0.1935
30 : 70	400	230	320	0.2392
	600	240	380	0.2172
40 : 60	400	230	300	0.2476
	600	240	340	0.2314
45 : 55	400	230	440	0.1990
	600	250	460	0.1935

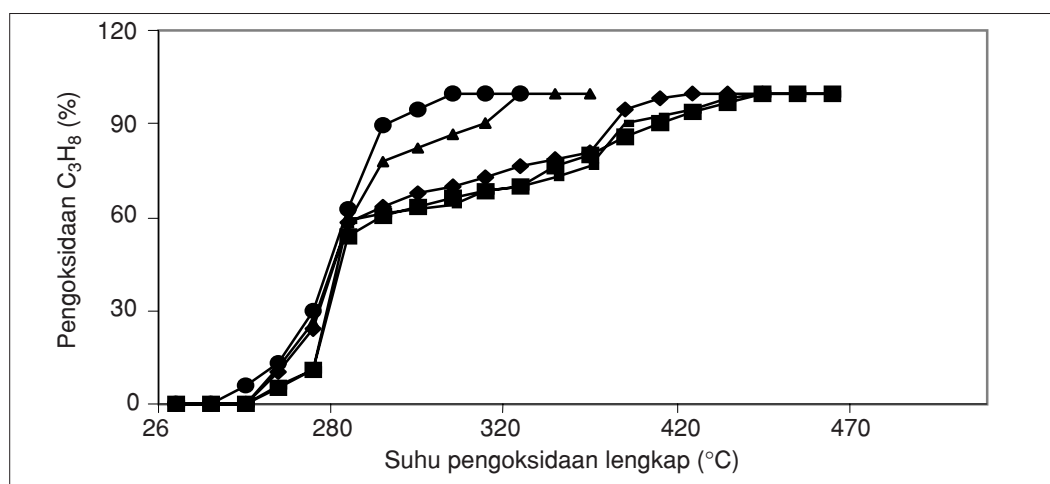
SB : Suhu bilik (25-30°C), <sup>a</sup>T<sub>LO</sub> = Suhu penguraian awal

<sup>b</sup> T<sub>100</sub> = Suhu pengoksidaan lengkap 100%

<sup>c</sup> Aktiviti tentu dalam unit : mol tertukar/g sampel/jam pada T<sub>100</sub>



Jadual 5 memperlihatkan aktiviti pemangkinan terhadap pengoksidaan gas propana oleh sampel Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada nisbah komposisi 20:80, 30:70, 40:60 dan 45:55 pada suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Bagi sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> dengan nisbah komposisi 40:60 menghasilkan pengoksidaan lengkap gas propana pada suhu terbaik dengan  $T_{100} = 300^\circ\text{C}$  pada suhu pengkalsinan 400°C (Rajah 3). Nisbah komposisi yang lainnya memberikan suhu pengoksidaan lengkap yang lebih tinggi menandakan keaktifan mangkin semakin menurun.



**Rajah 3** Graf Peratus Pengoksidaan Gas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oleh Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> pada Suhu 400°C bagi Berlainan Nisbah Komposisi Bahan Pendop : ◆: 10:90, ■: 20:80, ▲: 30:70, ●: 40:60, ✖ : 45:55

Nilai aktiviti tentu bagi pengoksidaan lengkap bagi sampel ini yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C berada dalam julat 0.1990 mol/g/j dan meningkat kepada 0.2476 mol/g/j apabila kandungan Mn(IV) dalam sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> bertambah. Suhu penguraian awal ( $T_{LO}$ ) bagi sampel mangkin ini berlaku pada julat suhu 230°C hingga 250°C.

Bagi sampel mangkin Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> pula (Jadual 6) nisbah komposisi 20:80 memberikan suhu pengoksidaan lengkap,  $T_{100} = 390^\circ\text{C}$  dan  $T_{100} = 420^\circ\text{C}$  pada suhu pengkalsinan sampel masing-masingnya pada 400 dan 600°C. Apabila nisbah komposisi bagi Mn(IV) di dalam sampel mangkin Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> ditingkatkan kepada 30:70, diperoleh aktiviti pemangkinan yang terbaik bagi sampel mangkin yang dikalsinkan pada suhu 400°C dengan pengoksidaan lengkap gas propana berlaku pada  $T_{100} = 300^\circ\text{C}$ . Manakala bagi suhu pengkalsinan 600°C, pengoksidaan lengkap gas propana berlaku pada  $T_{100} = 340^\circ\text{C}$ .

Nilai aktiviti tentu bagi pengoksidaan lengkap bagi sampel dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C berada dalam julat 0.2047 mol/g/j dan meningkat kepada 0.2476 mol/g/j apabila kandungan Mn(IV) dalam sampel mangkin Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub>

**Jadual 6** Kesan nisbah bahan pendop ke atas sampel mangkin Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> terhadap aktiviti pemangkinan bagi pengoksidaan gas propana

Nisbah komposisi Mn(II) : SnO <sub>2</sub>	Suhu pengkalsinan (°C)	T <sub>LO</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>100</sub> (°C) <sup>b</sup>	Aktiviti tentu S <sub>A</sub> (mol/g/j) <sup>c</sup>
20 : 80	400	240	390	0.2140
	600	250	420	0.2047
30 : 70	400	230	300	0.2476
	600	240	340	0.2314
40 : 60	400	230	320	0.2392
	600	240	360	0.2241
45 : 55	400	240	420	0.2047
	600	250	460	0.1935

SB : Suhu bilik (25-30°C), <sup>a</sup>T<sub>LO</sub> = Suhu penguraian awal

<sup>b</sup>T<sub>100</sub> = Suhu pengoksidaan lengkap 100%

<sup>c</sup> Aktiviti tentu dalam unit : mol tertukar/g sampel/jam pada T<sub>100</sub>

bertambah. Suhu penguraian awal (T<sub>LO</sub>) bagi sampel mangkin ini berlaku pada julat julat suhu 230°C hingga 250°C. Namun demikian pertambahan seterusnya ke atas nisbah komposisi Mn(IV) dalam sampel mangkin Mn(IV)-dop SnO<sub>2</sub> kepada 40:60 dan 45:55 memperlihatkan penurunan terhadap aktiviti pemangkinan berbanding dengan sampel mangkin dengan nisbah komposisi 30:70. Pengoksidaan lengkap gas propana oleh sampel mangkin dengan nisbah komposisi 40:60 berlaku pada T<sub>100</sub> = 320°C dan T<sub>100</sub> = 360°C bagi masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Manakala bagi sampel mangkin dengan nisbah komposisi 45:55 pula memberikan pengoksidaan lengkap gas propana pada T<sub>100</sub> = 420°C dan T<sub>100</sub> = 460°C pada masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Pengoksidaan lengkap gas propana bagi sampel ini memperlihatkan kenaikan suhu dibandingkan dengan sampel dengan nisbah komposisi 30:70 yang seterusnya menurunkan nilai aktiviti tentu bagi pengoksidaan gas propana.

### 3.5 Analisis XPS bagi Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60)

Teknik ini digunakan bagi menentukan tenaga ikatan bagi unsur yang hadir pada permukaan sampel yang dikaji. Nilai tenaga ikatan yang diperoleh akan dirujuk kepada ciri sesuatu unsur dan perubahan nilainya dapat dikaitkan pula dengan perubahan keadaan pengoksidaan bagi mangkin yang dikaji. Tenaga ikatan bagi karbon digunakan sebagai rujukan bagi kesemua unsur dalam setiap imbasan yang dilakukan kerana unsur karbon wujud di dalam semua bahan. Oleh yang demikian, semua nilai tenaga ikatan yang diperoleh dibetulkan dengan nilai tenaga ikatan karbon iaitu 284.5 eV. Dalam analisis ini hanya sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub>

(40:60) sahaja dikaji dalam dua suhu terpilih iaitu 400 dan 600°C kerana memberikan aktiviti pemangkinan yang terbaik. Rajah 4 merupakan spektrum imbasan sempit unsur Sn dalam mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C. Jadual 7 menyenaraikan parameter dekonvolusi daripada spektrum XPS bagi Sn-3d dalam mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60). Nilai-nilai tenaga ikatan tersebut telah dibetulkan dengan nilai kesan caj iaitu 0.994 dan 1.016 bagi masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Tenaga pemecahan molekul bagi 3d oksida timah yang diperolehi adalah dalam julat 8.43–8.46 eV yang bersesuaian dengan nilai teori, ΔE<sub>SO</sub> = 8.41 eV [6].

Bagi kedua-dua mangkin yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C, diperolehi dua puncak utama Sn iaitu pada Sn-3d<sub>5/2</sub> dan Sn-3d<sub>3/2</sub> (Rajah 4). Bagi suhu 400°C, puncak Sn-3d<sub>5/2</sub> dicerap pada nilai tenaga ikatan 486.3 eV dan puncak Sn-3d<sub>3/2</sub> pula dicerap pada nilai tenaga ikatan 494.7 eV. Kedua-dua puncak tersebut diperuntukkan kepada Sn dengan keadaan pengoksidaan +4. Manakala puncak satelit Sn<sup>4+</sup> pula dicerap pada nilai tenaga ikatan 488.0 eV dan 496.4 eV. Keadaan yang sama juga diperhatikan berlaku dalam kajian oleh Harrison dan rakan-rakan [9] yang menemukan puncak satelit Sn<sup>4+</sup> berdekatan dengan puncak bagi Sn<sup>4+</sup> pada tenaga ikatan 488.1 dan 496.6 eV. Untuk suhu 600°C, puncak Sn-3d<sub>5/2</sub> dan Sn-3d<sub>3/2</sub> teranjak sedikit berbanding pada suhu 400°C dengan masing-masing adalah 486.1 eV dan 494.6 eV dan ianya masih lagi berada dalam julat yang diperuntukkan kepada Sn dengan keadaan pengoksidaan +4. Nilai ini bersesuaian dengan nilai tenaga ikatan yang sama diperolehi oleh Ansell dan rakan-rakan [10] yang mana nilai tenaga ikatan 486.3 eV diperuntukkan kepada Sn-3d<sub>5/2</sub> dan 494.7 eV diperuntukkan kepada Sn-3d<sub>3/2</sub> dan nilai-nilai ini adalah bersesuaian dengan nilai teori [6]. Pada suhu ini puncak bagi satelit Sn<sup>4+</sup> pula dicerap pada nilai tenaga ikatan 488.1 eV dan 496.6 eV.

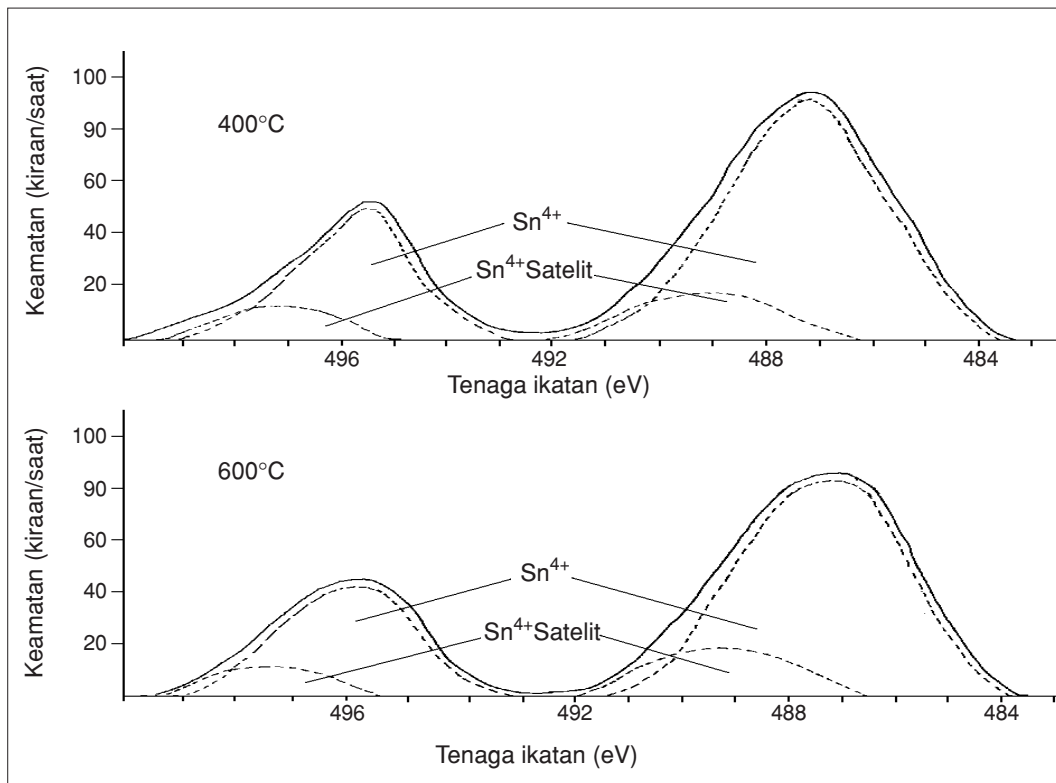
Dalam kedua-dua suhu pengkalsinan 400 dan 600°C, diperhatikan spektrum yang terhasil (Rajah 4) tidak mengalami banyak perubahan dari segi bentuk dan juga nilai tenaga ikatan (Jadual 7). Perbezaan hanya dapat dilihat di mana pada suhu

**Jadual 7** Parameter Dekonvolusi daripada Spektrum XPS bagi Sn-3d dalam Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60)

Pengkalsinan (°C)	Tenaga Ikatan (eV)		ΔE <sub>SO</sub> (eV) *	Luas Kawasan (kiraan) **	Deduksi
	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>			
400	486.3	494.7	8.43	9230	Sn <sup>4+</sup>
	488.0	496.4	8.44	2240	Satelit Sn <sup>4+</sup>
600	486.1	494.6	8.46	7820	Sn <sup>4+</sup>
	488.1	496.6	8.43	2100	Satelit Sn <sup>4+</sup>

\* ΔE<sub>SO</sub> = Tenaga pemecahan molekul

\*\* Luas kawasan (kiraan) = Keamatan puncak × lebar penuh separuh maksimum (FWHM)



**Rajah 4** Spektrum Dekonvolusi XPS bagi Sn-3d dalam Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) yang Dikalsinkan pada Suhu 400 dan 600°C.

pengkalsinan 400°C, luas kawasan kiraan adalah lebih besar berbanding dengan luas kawasan kiraan pada suhu pengkalsinan 600°C (Jadual 7).

Ini menunjukkan taburan spesies Sn<sup>4+</sup> di sesuatu luas kawasan yang dicerap adalah berkurangan apabila suhu pengkalsinan meningkat. Keputusan ini bertepatan dengan analisis penjerapan gas nitrogen (rujuk analisis penjerapan gas nitrogen) yang menunjukkan pengurangan luas permukaan sampel dengan peningkatan suhu pengkalsinan disebabkan berlakunya proses penganglomeratan. Fenomena ini berkait-rapat dengan keaktifan mangkin. Daripada ujian aktiviti pemangkinan didapati mangkin lebih aktif dengan memberikan pengoksidaan lengkap, T<sub>100</sub> gas CO dan C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> yang lebih baik pada suhu pengkalsinan 400°C berbanding pada suhu pengkalsinan 600°C. Hanya oksida timah dengan nombor pengoksidaan +4 yang wujud dalam sampel mangkin dan ini secara tidak langsung menyokong hasil yang diperolehi daripada analisis XRD yang menunjukkan hanya puncak Sn<sup>4+</sup> yang wujud.

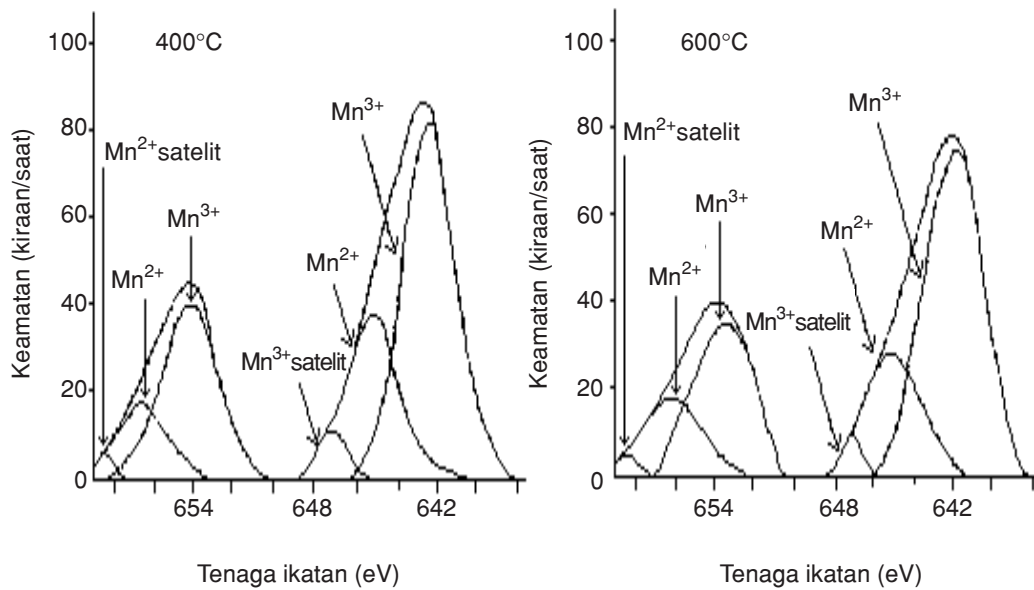
Spektrum imbasan sempit bagi unsur Mn dalam mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C ditunjukkan dalam Rajah 5. Manakala Jadual 8 menyenaraikan parameter dekonvolusi daripada spektrum XPS bagi Mn-

**Jadual 8** Parameter Dekonvolusi daripada Spektrum XPS bagi Mn-2p dalam Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60)

Pengkalsinan (°C)	Tenaga Ikatan (eV)		$\Delta E_{SO}$ (eV) *	Luas Kawasan (kiraan) **	Deduksi
	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>			
400	641.4	653.2	12.1	277	Mn <sup>3+</sup>
	644.2	655.4	11.6	108	Mn <sup>2+</sup>
	646.0	657.4	11.2	40	Mn <sup>2+</sup> satelit
600	640.8	652.5	11.7	119	Mn <sup>3+</sup>
	644.1	655.2	11.4	80	Mn <sup>2+</sup>
	646.1	657.7	11.1	30	Mn <sup>2+</sup> satelit

\*  $\Delta E_{SO}$  = Tenaga pemecahan molekul

\*\* Luas kawasan (kiraan) = Keamatan puncak × lebar penuh separuh maksimum (FWHM)



**Rajah 5** Spektrum Dekonvolusi XPS bagi Mn-2p dalam Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) yang Dikalsinkan pada Suhu 400 dan 600°C

2p dalam mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60). Tenaga pemecahan molekul bagi 2p oksida mangan yang diperoleh adalah dalam julat 11.1-12.1 eV dan didapati ia bersesuaian dengan nilai teori,  $\Delta E_{SO} = 12.5$  eV [6]. Pada suhu 400°C, puncak Mn-2p<sub>3/2</sub> dicerap pada nilai tenaga ikatan 641.4 eV dan diperuntukkan kepada Mn dengan keadaan pengoksidaan +3. Nilai ini bersesuaian dengan nilai tenaga ikatan yang sama diperoleh dalam kajian ke atas mangkin Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> berpenyokong silika, sebatian KCl didopkan kepada MnOx yang telah dilaporkan dalam literatur

yang mana puncak Mn-2p<sub>3/2</sub> dicerap pada nilai tenaga ikatan 641.4 eV dan diperuntukkan kepada Mn<sup>3+</sup> [11–12]. Kajian lain bagi sebatian oksida Bi-Mn dan Mn-K menunjukkan puncak Mn-2p<sub>3/2</sub> teranjak kepada nilai tenaga ikatan masing-masing 641.2 dan 641.3 eV [13–14]. Walau bagaimanapun, nilai ini masih diperuntukkan kepada Mn<sup>3+</sup> iaitu merujuk kepada nilai teori iaitu dalam julat 641.2–641.8 eV [6].

Seterusnya puncak Mn-2p<sub>3/2</sub> dicerap pada nilai tenaga ikatan yang lebih tinggi iaitu 644.2 eV dan diperuntukkan kepada Mn<sup>2+</sup>. Puncak Mn-2p<sub>3/2</sub> yang dicerap pada nilai tenaga ikatan 646.0 eV pula diperuntukkan kepada satelit Mn<sup>2+</sup>. Nilai yang diperolehi ini merujuk kepada kajian yang dilaporkan dalam literatur iaitu mungkin Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/MgO yang mana puncak bagi Mn<sup>2+</sup> (Mn-2p<sub>3/2</sub>) dicerap pada nilai tenaga ikatan 644.2 eV. Dalam kajian tersebut puncak yang dicerap pada tenaga ikatan 646.7 eV merupakan puncak satelit *shake-up* yang diperuntukkan kepada keadaan pengoksidaan +2 bagi Mn [15]. Sementara dalam sistem oksida Cu-Mn yang disokong ke atas oksida titanium juga memperlihatkan wujudnya puncak satelit Mn<sup>2+</sup> ini pada tenaga ikatan 647.0 eV yang bersebelahan dengan puncak Mn<sup>2+</sup> (Mn-2p<sub>3/2</sub>) pada tenaga ikatan 641.9 eV [16].

Bagi suhu pengkalsinan 600°C, puncak-puncak Mn-2p<sub>3/2</sub> dicerap pada tenaga ikatan 640.8 dan 644.1 eV dan diperuntukkan kepada Mn<sup>3+</sup> dan Mn<sup>2+</sup>. Nilai ini bersesuaian dengan nilai yang diperolehi dalam sistem Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/MgO [15]. Menerusi kajian ini, pengkalsinan pada suhu 800°C memberikan nilai tenaga ikatan yang lebih rendah iaitu 640.8 eV dan nilai ini masih diperuntukkan kepada Mn<sup>3+</sup>. Di samping itu juga wujud puncak kecil iaitu satelit *shake-up* pada tenaga ikatan 647.0 eV yang diperuntukkan kepada satelit Mn<sup>2+</sup> [15]. Fenomena yang sama juga berlaku pada sistem oksida Cu-Mn [13] yang mana wujud satelit *shake-up* yang lemah pada tenaga ikatan 647.0 eV yang mencadangkan kehadiran Mn<sup>2+</sup>.

Daripada pemerhatian yang dilakukan, senario puncak satelit *shake-up* berlaku sekiranya puncak utama teranjak kepada nilai tenaga ikatan yang lebih rendah daripada nilai sebenar. Sementara puncak satelit *shake-up* akan dicerap pada nilai tenaga ikatan yang lebih tinggi daripada puncak utama iaitu di antara 5–10 eV dengan nisbah keamatan yang rendah [6–7, 17–18]. Namun begitu daripada pencirian yang dijalankan didapati nilai tenaga ikatan yang dicerap untuk puncak satelit *shake up* berada di luar julat yang sebenar dan ini berkemungkinan disebabkan oleh gangguan persekitaran sistem tersebut. Puncak satelit *shake-up* jelas kelihatan pada spektrum imbasan sempit bagi kedua-dua suhu pengkalsinan yang mana ia merupakan ciri kepada Mn<sup>2+</sup> dan ini bersesuaian dengan pengamatan yang dibuat oleh [16] serta [18].

Puncak satelit *shake-up* yang kelihatan terjadi akibat berlakunya pengujaan elektron valens pada orbital 3d kepada 4s [7, 17]. Fenomena ini terjadi akibat daripada proses pemfotioanan sebatian logam peralihan yang menyebabkan berlakunya pengujaan elektron. Proses pemfotioanan ini merujuk kepada perpindahan cas

monokutub bagi unsur peralihan sama ada daripada anion atau ligan kepada orbital 3d logam [7, 17]. Dalam kajian ini didapati tenaga ikatan bagi  $Mn^{2+}$  lebih tinggi berbanding  $Mn^{3+}$  yang merupakan ciri tenaga ikatan unsur logam dalam sebatian spinel. Ini bersesuaian dengan hasil yang diperoleh daripada XRD yang menunjukkan wujudnya sebatian spinel  $Mn_3O_4$  dan  $Mn_2O_3$  (rujuk analisis XRD). Kajian ini juga bersesuaian dengan pengamatan oleh Barr [17] dalam kajian ke atas oksida spinel.

Parameter dekonvolusi daripada spektrum XPS bagi O-1s ditunjukkan dalam Jadual 9 sementara Rajah 6 merupakan spektrum imbasan sempit unsur O bagi mangkin Mn(II)-dop  $SnO_2$  (40:60) yang dikalsinkan pada suhu 400 dan 600°C. Pada kedua-dua suhu pengkalsinan didapati empat puncak yang dicerap yang berada dalam kawasan O-1s. Pada kedua-dua suhu pengkalsinan 400°C dan 600°C, didapati puncak yang tertinggi iaitu pada nilai tenaga ikatan 531.9 eV dan 532.0 eV masing-masing yang sepadan dengan oksigen daripada spesies OH- terjerap di permukaan [9]. Nilai ini dibandingkan dengan kajian ke atas Cu-Mn yang mendapati kehadiran puncak O-1s dicerap pada nilai tenaga ikatan 531.9 eV dan diperuntukkan kepada oksigen daripada hidroksil permukaan [16]. Sementara dalam kajian ke atas mangkin Cu(II)/Co(III)-dop  $ZrO_2$  memberikan puncak O-1s dicerap pada nilai tenaga ikatan 531.2 eV merujuk kepada oksigen daripada hidroksil permukaan yang wujud di permukaan spesies [19]. Puncak seterusnya dicerap pada nilai tenaga ikatan 530.2 eV dan 530.3 eV bagi masing-masing suhu pengkalsinan 400 dan 600°C diperuntukkan kepada oksigen daripada kekisi bahan asas  $SnO_2$ . Nilai yang diperoleh ini bertepatan dengan nilai tenaga ikatan yang diperoleh dalam kajian ke atas mangkin Cr(III)-dop  $SnO_2$  oleh Harrison dan rakan-rakan [9]. Dalam kajian tersebut puncak O-1s dicerap pada nilai tenaga ikatan 530.4 eV.

Puncak yang dicerap pada nilai tenaga ikatan 529.0 eV dan 529.2 eV bagi suhu pengkalsinan 400 dan 600°C masing-masing diperuntukkan kepada oksigen daripada  $Mn^{3+}$ -O. Nilai yang diperoleh ini bertepatan dengan nilai tenaga ikatan dalam kajian ke atas mangkin Mn-Na. Dalam kajian tersebut puncak O-1s dicerap pada nilai tenaga ikatan 529.3 eV [14]. Kajian lain ke atas mangkin  $Mn/Na_2WO_4/MgO$  dan oksida Cu-Mn mendapati punca O-1s teranjak kepada nilai tenaga ikatan yang lebih tinggi sedikit iaitu 529.8 eV [13, 15]. Bagi puncak O-1s seterusnya dicerap pada nilai tenaga ikatan 530.5 eV dan 530.4 eV bagi masing-masing pada suhu pengkalsinan 400 dan 600°C diperuntukkan kepada oksigen daripada  $Mn^{2+}$ -O [6-7, 17]. Hasil kajian mendapati spektrum yang terhasil bagi kedua-dua suhu pengkalsinan 400 dan 600°C tidak banyak mengalami perubahan dari segi bentuk dan juga tenaga ikatan masing-masing. Perbezaan cuma dapat dilihat dari segi luas kawasan kiraan bagi masing-masing komponen dengan luas kawasan kiraan pada suhu pengkalsinan 400°C lebih besar berbanding pada suhu pengkalsinan 600°C.

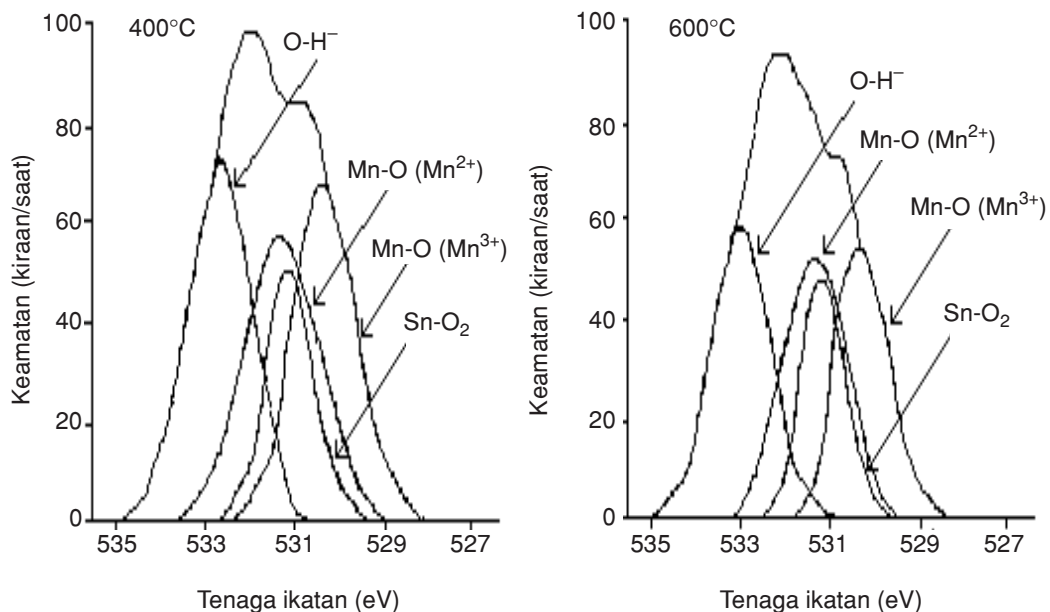
Kewujudan spesies  $Mn^{3+}$  dan  $Mn^{2+}$  dalam sampel mangkin meningkatkan aktiviti pemangkinan dengan kewujudan luas kawasan kiraan yang lebih besar bagi  $Mn^{3+}$

berbanding  $\text{Mn}^{2+}$  dalam sampel pada suhu  $400^\circ\text{C}$  memperlihatkan aktiviti pemangkinan yang paling baik. Sampel mangkin pada suhu lebih daripada  $800^\circ\text{C}$  memperlihatkan penurunan aktiviti pemangkinan kerana kehadiran spesies  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{2+}$  yang tidak bercampur yang seterusnya tidak membantu aktiviti pemangkinan (rujuk analisis XRD). Daripada ujian aktiviti pemangkinan didapati aktiviti pemangkinan adalah lebih baik pada suhu  $400^\circ\text{C}$  berbanding pada suhu  $600^\circ\text{C}$ .

**Jadual 9** Parameter Dekonvolusi daripada Spektrum XPS bagi O-1s dalam Sampel Mangkin Mn(II)-dop  $\text{SnO}_2$  (40:60)

Pengkalsinan ( $^\circ\text{C}$ )	Tenaga Ikatan (eV)	Luas Kawasan (kiraan) *	Deduksi
400	529.0	140	$\text{Mn}^{3+}\text{-O}$
	530.2	96	$\text{Sn-O}$
	531.9	170	$\text{O-H}$
	530.5	120	$\text{Mn}^{2+}\text{-O}$
600	529.2	112	$\text{Mn}^{3+}\text{-O}$
	530.3	90	$\text{Sn-O}$
	532.0	120	$\text{O-H}$
	530.4	103	$\text{Mn}^{2+}\text{-O}$

\* Luas kawasan (kiraan) = Keamatan puncak  $\times$  lebar penuh separuh maksimum (FWHM)



**Rajah 6** Spektrum Dekonvolusi XPS bagi O-1s dalam Sampel Mangkin Mn(II)-dop  $\text{SnO}_2$  (40:60) yang Dikalsinkan pada Suhu  $400$  dan  $600^\circ\text{C}$



Sampel yang dibincangkan menunjukkan kehadiran unsur timah dengan keadaan pengoksidaan +4 pada suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Daripada perbincangan didapati kehadiran unsur mangan pada keadaan pengoksidaan +3 dan +2 merujuk kepada kehadiran spesies  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Kewujudan  $\text{Mn}^{2+}$  dibuat berdasarkan kepada kehadiran puncak satelit shake up bagi  $\text{Mn}^{2+}$  dan bersetuju dengan data daripada literatur. Peningkatan suhu pengkalsinan mengurangkan kewujudan  $\text{Mn}^{2+}$  kerana berlakunya pengoksidaan  $\text{Mn}^{2+}$  kepada  $\text{Mn}^{3+}$ . Kehadiran unsur  $\text{Mn}^{3+}$  dalam sampel mungkin membantu mengaktifkan lagi sampel tersebut. Luas kawasan kiraan bagi  $\text{Mn}^{3+}$  pada suhu pengkalsinan 400°C adalah lebih besar berbanding pada suhu pengkalsinan 600°C. Ini menunjukkan taburan spesies  $\text{Mn}^{3+}$  di sesuatu luas kawasan yang dicerap adalah berkurangan dengan peningkatan suhu. Keputusan ini bertepatan dengan analisis penyerapan gas nitrogen yang menunjukkan pengurangan luas permukaan sampel dengan peningkatan suhu pengkalsinan disebabkan berlakunya proses pengangglomeratan. Fenomena ini berkait-rapat dengan keaktifan mangkin. Daripada ujian aktiviti pemangkinan didapati mangkin lebih aktif dengan memberikan pengoksidaan lengkap,  $\text{T}_{100}$  gas CO dan  $\text{C}_3\text{H}_8$  yang lebih baik pada suhu pengkalsinan 400°C berbanding pada suhu pengkalsinan 600°C. Dalam kajian ini satelit  $\text{Mn}^{2+}$  telah berjaya dicerap manakala molekul hidroksil permukaan yang dicerap pada semua sampel dan suhu pengkalsinan adalah disebabkan penggunaan air tersuling tiga kali sebagai medium semasa proses penyediaan.

### 3.6 Analisis XRD bagi Sampel Mangkin Mn(II)-dop $\text{SnO}_2$ (40:60)

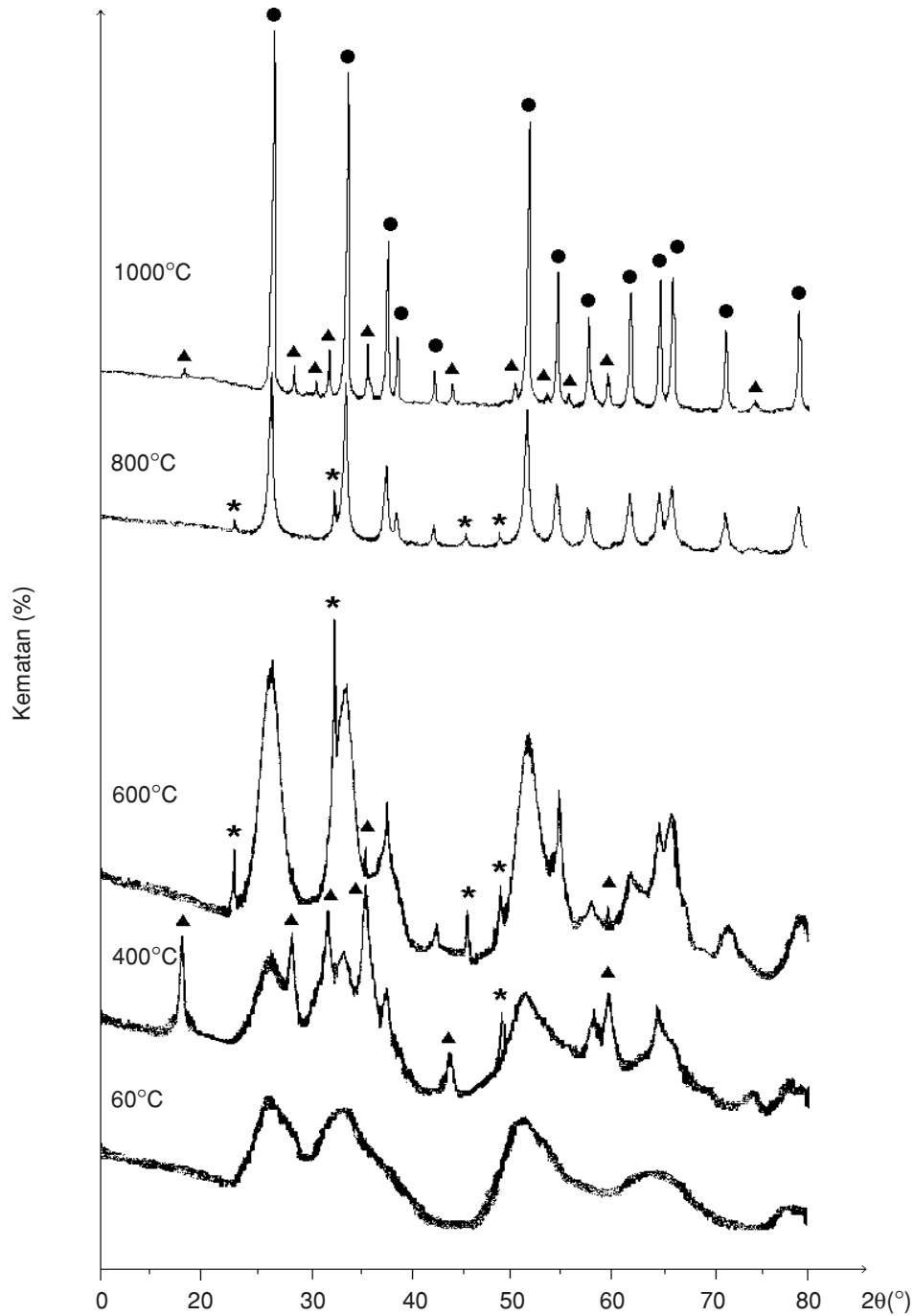
Dalam analisis ini hanya sampel mangkin terbaik yang diperoleh daripada aktiviti pemangkinan dibincangkan secara terperinci iaitu sampel mangkin Mn(II)-dop  $\text{SnO}_2$  (40:60) dengan membuat perbandingan terhadap sampel  $\text{SnO}_2$  tanpa pendop. Jadual 10 adalah data dari difraktogram bagi sampel Mn(II)-dop  $\text{SnO}_2$  (40:60) dan Rajah 7 merupakan corak difraktogram bagi sampel tersebut.

Pada suhu pengkalsinan 60°C, puncak serapan pada difraktogram yang kurang jelas bersepadan dengan bentuk amorfus. Apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan kepada 400°C, puncak-puncak serapan yang bersepadan dengan  $\text{SnO}_2$  amorfus dicerapi dan terdapat puncak-puncak tambahan yang mewakili oksida mangan berbentuk spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dengan struktur tetragonal dan puncak  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  berstruktur kubik. Pada suhu ini puncak bagi spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  mempunyai keamatan yang lebih tinggi berbanding puncak bagi  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  dengan puncak utama bagi  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  tidak kelihatan kemungkinan bertindihan dengan puncak bagi  $\text{SnO}_2$ . Puncak  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  sebenarnya sukar ditentukan kerana nilai  $2\theta$  tidak banyak berbeza dengan puncak bagi spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Puncak  $\text{SnO}_2$  dicerap pada nilai  $2\theta = 26.62, 33.90, 37.97, 51.81, 57.86$  dan  $64.78^\circ$  atau pada nilai  $d = 3.34, 2.64, 2.37, 1.76, 1.59$  dan  $1.44 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 3.34, 2.64, 2.37, 1.76, 1.59$  dan  $1.44 \text{ \AA}$ ]. Manakala puncak bagi spinel

**Jadual 10** Kedudukan Puncak  $2\theta$  pada Corak XRD bagi Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) pada Pelbagai Suhu Pengkalsinan

Suhu pengkalsinan (°C) / $2\theta$					Deduksi
60	400	600	800	1000	
	18.03			18.03	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
		23.14	23.14		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)
26.62	26.62	26.62	26.64	26.62	SnO <sub>2</sub> (t)
	28.89			28.89	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
				31.04	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
	32.31			32.31	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
		32.90	32.90		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)
33.90	33.90	33.90	33.95	33.90	SnO <sub>2</sub> (t)
	36.09			36.09	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
	37.97	37.98	37.97	37.98	SnO <sub>2</sub> (t)
			39.00	39.00	SnO <sub>2</sub> (t)
		42.66	42.66	42.66	SnO <sub>2</sub> (t)
	44.43			44.43	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
		45.13	45.13		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)
	49.28	49.28	49.28		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)
				49.83	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
51.81	51.81	51.81	51.84	51.81	SnO <sub>2</sub> (t)
				53.86	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
		54.80	54.74	54.80	SnO <sub>2</sub> (t)
				56.00	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
	57.86	57.86	57.83	57.86	SnO <sub>2</sub> (t)
	59.88	59.88		59.88	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
		61.88	61.88	61.92	SnO <sub>2</sub> (t)
	64.78	64.78	64.83	64.78	SnO <sub>2</sub> (t)
		66.08	66.08	66.00	SnO <sub>2</sub> (t)
		71.39	71.39	71.32	SnO <sub>2</sub> (t)
				74.13	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (t)
		78.84	78.84	78.76	SnO <sub>2</sub> (t)

t : tetragonal ; k : kubik



**Rajah 7** Kedudukan Puncak  $2\theta$  pada Corak XRD bagi Sampel Mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) pada Pelbagai Suhu Pengkalsinan : ▲ : Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ★ : Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ● : SnO<sub>2</sub>

$Mn_3O_4$  dicerap pada nilai  $2\theta = 18.03, 28.89, 32.31, 36.09, 44.43$  dan  $59.88^\circ$  atau pada nilai  $d = 4.92, 3.09, 2.77, 2.49, 2.04$  dan  $1.54 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 4.92, 3.09, 2.77, 2.49, 2.04$  dan  $1.54, \text{ \AA}$ ]. Puncak bagi  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$  dicerap pada nilai  $2\theta = 49.28^\circ$  atau pada nilai  $d = 1.85 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 1.85 \text{ \AA}$ ]. Pada suhu ini juga didapati puncak serapan bagi oksida mangan bentuk MnO tidak dapat dicerap kerana MnO merupakan sebahagian daripada spinel  $Mn_3O_4$  dan kemungkinan MnO membentuk  $Mn_2O_3$ . Puncak-puncak yang ditakrifkan kepada kewujudan spinel  $Mn_3O_4$  dan  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$  dibuat berdasarkan pengamatan puncak-puncak ini yang diperolehi daripada kajian yang dilakukan oleh Yamashita dan Vannice. [20]. Puncak serapan semakin tajam dengan penambahan suhu pengkalsinan dan ini menggambarkan peningkatan darjah penghabluran sampel.

Pada suhu pengkalsinan  $600^\circ\text{C}$ , difraktogram memperlihatkan puncak-puncak yang jelas dan tajam mewakili puncak baru  $SnO_2$  berstruktur tetragonal dan  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$  yang berstruktur kubik dengan keamatan yang lebih tinggi berbanding puncak spinel  $Mn_3O_4$  berstruktur kubik. Puncak baru  $SnO_2$  dicerap pada nilai  $2\theta = 42.66, 54.80, 61.88, 66.08, 71.39$  dan  $78.84^\circ$  atau pada nilai  $d = 2.12, 1.67, 1.50, 1.41, 1.32,$  dan  $1.21 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 2.12, 1.67, 1.50, 1.41, 1.32,$  dan  $1.22 \text{ \AA}$ ]. Puncak-puncak lain bagi  $SnO_2$  adalah sama seperti pada suhu pengkalsinan  $400^\circ\text{C}$ . Manakala puncak  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$  dicerap pada nilai  $2\theta = 23.14, 32.90, 45.13$  dan  $49.28^\circ$  atau pada nilai  $d = 3.84, 2.72, 2.01$  dan  $1.85, \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 3.84, 2.72, 2.01$  dan  $1.85 \text{ \AA}$ ]. Puncak bagi spinel  $Mn_3O_4$  pula wujud pada nilai  $2\theta = 36.09$  dan  $59.88^\circ$  atau pada nilai  $d = 2.49$  dan  $1.54 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 2.49$  dan  $1.54 \text{ \AA}$ ]. Puncak spinel  $Mn_3O_4$  yang utama tidak kelihatan pada suhu ini kemungkinan bertindihan dengan puncak bagi  $SnO_2$ . Puncak spinel  $Mn_3O_4$  juga sukar ditentukan kerana nilai  $2\theta$  yang tidak banyak beza dengan  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$ .

Seterusnya apabila suhu pengkalsinan ditingkatkan kepada  $800^\circ\text{C}$ , difraktogram yang dicerap adalah lebih jelas dan tajam dengan satu puncak baru terbentuk mewakili puncak  $SnO_2$  berstruktur tetragonal iaitu pada nilai  $2\theta = 39.00^\circ$  atau pada nilai  $d = 2.31 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 2.31 \text{ \AA}$ ]. Puncak-puncak  $SnO_2$  yang lain sama seperti pada suhu pengkalsinan  $600^\circ\text{C}$ . Pada suhu pengkalsinan ini didapati puncak bagi  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$  berstruktur kubik didapati tidak berubah dan kekal sama seperti pada suhu pengkalsinan sebelumnya dengan menghasilkan keamatan yang lebih tinggi. Manakala puncak bagi spinel  $Mn_3O_4$  hilang tidak dapat dicerap lagi (rujuk Jadual 10). Bagi suhu pengkalsinan  $1000^\circ\text{C}$ , difraktogram yang terhasil memperlihatkan puncak-puncak yang paling jelas dan tajam. Puncak-puncak bagi  $SnO_2$  tidak berubah dan sama seperti pada suhu pengkalsinan  $800^\circ\text{C}$  cuma perubahan yang jelas berlaku di mana puncak bagi  $\alpha\text{-}Mn_2O_3$  hilang dan digantikan dengan puncak bagi spinel  $Mn_3O_4$ . Fenomena ini terjadi kerana pada suhu ini dijangka kebanyakan oksida mangan berbentuk  $Mn_3O_4$  berstruktur tetragonal terherot daripada struktur spinel normal [9, 20]. Puncak bagi spinel  $Mn_3O_4$  berstruktur tetragonal dicerap pada nilai  $2\theta = 31.04, 49.83, 53.86, 56.00$  dan  $74.13^\circ$  atau pada

niali  $d = 2.88, 1.83, 1.70, 1.64$  dan  $1.29 \text{ \AA}$  [PDF [8] nilai  $d = 2.88, 1.83, 1.70, 1.64$  dan  $1.28 \text{ \AA}$ ]. Puncak-puncak lain bagi spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adalah sama seperti pada suhu pengkalsinan  $400^\circ\text{C}$  dengan keamatan yang lebih tinggi. Pada suhu ini sampel mangkin seperti kembali pada suhu pengkalsinan  $400^\circ\text{C}$  dengan tiada puncak bagi  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  kelihatan.

Daripada analisis XPS, didapati wujud oksida mangan dengan nombor pengoksidaan +2 dan +3 dalam sampel mangkin pada suhu pengkalsinan  $400$  dan  $600^\circ\text{C}$ . Daripada analisis XRD disahkan nombor pengoksidaan tersebut disumbangkan oleh oksida mangan dalam bentuk spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dan  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Daripada analisis XPS, pengkalsinan pada suhu  $400^\circ\text{C}$  menghasilkan luas kawasan kiraan yang lebih besar bagi  $\text{Mn}^{3+}$  berbanding  $\text{Mn}^{2+}$  kerana melalui analisis XRD diketahui pada suhu tersebut keamatan puncak bagi spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  lebih tinggi berbanding puncak bagi  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Oksida mangan bentuk spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  merupakan gabungan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dan  $\text{MnO}$  yang mana hanya  $\text{MnO}$  menyumbang kepada  $\text{Mn}^{2+}$  berbanding  $\text{Mn}^{3+}$  disumbang oleh  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  daripada spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Ujian Aktiviti pemangkinan paling baik bagi sampel mangkin ini berlaku pada suhu pengkalsinan  $400^\circ\text{C}$  dan kemungkinan disumbangkan oleh oksida mangan yang wujud dalam kedua-dua nombor pengoksidaan dengan keamatan puncak bagi spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adalah lebih tinggi berbanding  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Ini dibuktikan di mana pada suhu pengkalsinan  $600^\circ\text{C}$ , aktiviti pemangkinan merosot yang mana pada suhu ini keamatan puncak bagi  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  adalah lebih tinggi berbanding punca bagi spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Seterusnya pada suhu pengkalsinan  $800^\circ\text{C}$ , aktiviti pemangkinan merosot dengan kehadiran puncak  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sahaja. Manakala pada suhu pengkalsinan  $1000^\circ\text{C}$ , aktiviti pemangkinan semakin merosot berkemungkinan disebabkan oksida mangan hanya wujud dalam bentuk spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sahaja. Dengan kata lain kewujudan oksida mangan dalam kedua-dua nombor pengoksidaan dengan keamatan puncak spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  lebih tinggi berbanding  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  memberikan aktiviti pemangkinan paling baik dalam sampel ini. Secara amnya analisis XRD memberikan maklumat mengenai perubahan fasa dan transformasi struktur ke atas sampel mangkin. Selain itu analisis ini turut memberikan maklumat mengenai sifat kehabluran sampel mangkin yang berkadar terus dengan suhu iaitu apabila suhu pengkalsinan meningkat didapati berlaku peningkatan keamatan puncak yang setara dengan peningkatan sifat kehabluran bagi sampel mangkin. Bagi semua sampel mangkin yang dikaji, didapati oksida timah (IV) berada dalam struktur tetragonal. Bagi sampel mangkin  $\text{Mn(II)-dop SnO}_2$  (40:60) didapati kehadiran oksida mangan dalam bentuk campuran antara spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  yang berkeamatan tinggi berbanding  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  memperlihatkan aktiviti pemangkinan yang baik.

#### 4.0 KESIMPULAN

Daripada ujian aktiviti pemangkinan yang dilakukan ke atas semua sampel yang disediakan, diperoleh satu sampel yang menunjukkan aktiviti pemangkinan paling baik dibandingkan dengan mangkin komersil Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan hopcalite (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) iaitu sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) pada suhu pengkalsinan 400°C ke atas penukaran gas CO dan C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Penukaran lengkap gas CO bagi sampel mangkin tersebut berlaku pada T<sub>100</sub> = 100°C. Manakala penukaran lengkap gas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pula berlaku pada T<sub>100</sub> = 300. Sampel mangkin Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) dicirikan dengan menggunakan dua teknik pencirian iaitu XPS dan XRD bagi mengetahui perlakuan aktiviti pemangkinan dengan lebih mendalam. Daripada analisis XPS, didapati sampel Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) tersebut menunjukkan kehadiran Mn<sup>2+</sup> (disahkan kehadirannya dengan cerapan satelit shake-up) dan Mn<sup>3+</sup> pada suhu pengkalsinan 400 dan 600°C. Sementara daripada analisis XRD, Sampel Mn(II)-dop SnO<sub>2</sub> (40:60) memperlihatkan kehadiran spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu pengkalsinan 400°C. Pengkalsinan pada suhu 600°C memperlihatkan kehadiran Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sementara pada suhu pengkalsinan 800°C memperlihatkan kehadiran Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sahaja dan pada suhu pengkalsinan 1000°C pula memperlihatkan kehadiran spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sahaja. Kewujudan Mn<sup>2+</sup> dan Mn<sup>3+</sup> daripada analisis XPS disahkan melalui analisis XRD iaitu disumbangkan oleh spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daripada ujian aktiviti pemangkinan didapati aktiviti pemangkinan bagi sampel ini paling baik berlaku pada suhu pengkalsinan 400°C dan ini disumbangkan oleh kewujudan percampuran antara Mn<sup>2+</sup> dan Mn<sup>3+</sup> dalam sampel mangkin. Dalam kajian ini, oksida bahan asas bertindak sebagai muatan pembekal oksigen bagi membantu melakukan tindak balas pengoksidaan terhadap gas-gas toksik, CO dan HC.

#### 5.0 PENGHARGAAN

Penulis mengucapkan setinggi-tinggi terima kasih kepada Universiti Teknologi Malaysia di atas bantuan kewangan melalui geran No. 72008 dan 71160 bagi membiayai penyelidikan ini.

#### RUJUKAN

- [1] United Nations Environmental Programme. 1993. Environmental Data Chemical Report 1993-1994. Oxford, U.K : Blackwell Publishers.
- [2] Jabatan Alam Sekitar, Kementerian Sains Teknologi dan Alam Sekitar, 1996. "Laporan Kualiti Alam Sekitar 1996." Malaysia.
- [3] Burch, R. Sani, 1997. Applied Catalysis-A Journey Through Time. *Education in Chemistry*. 96-98.
- [4] Husselbee, W. R. 1984. Automobile Emission Control. New York: Reston Publishing Company Inc.. 1-13, 337-356.
- [5] Wan Azelee Wan Abu Bakar. 1995. Non-Noble Metal Environmental Catalyst: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity. University of Nottingham: UK. *Tesis Ph.D.*

- [6] Moulder, J. F., W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. 1995. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corporation. Eden Prairie, Minnesota USA.
- [7] Nimantsverdriet, J. W. 1995. Spectroscopy in Catalyst : An Introduction. New York: VCH Publishers. 37-77.
- [8] Powder Diffraction File (PDF). 1995. Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data. American Society of Testing Materials.
- [9] Harrison, P. G., N. C. Lloyd, and W. Daniell. 1998. The Nature of Chromium Species Formed during the Thermal Activation of Chromium-Promoted Tin (IV) Oxide Catalysts : An EPR and XPS Study. *J. Phys. Chem. B.* 102(52): 10672-10679.
- [10] Ansell, R. O., T. Dickinson, A. F. Povey. and P. M. A. Sherwood. 1997. *J. Electrochem. Soc.* 124: 1360.
- [11] Kou, Y., B. Zhang, J. Z. Niu, S. Li, H. Wang, H. Tanaka, dan S. Yoshida. 1998. Amorphous Features of Working Catalysts: XAFS and XPS Characterization of Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> as Used for the Oxidative Coupling of Methane. *J. Catalysis.* 173: 399-408.
- [12] Judd, R.W., C. Komodromos, and T J. Reynolds. 1992. Alkali Chloride Doped Manganese Oxide Catalysts: Nature of The Active Surface. *Catalysis Today.* 13: 237-244.
- [13] Baidikova, I. V., A. E. Khalilov, V. P. Vislovskii, E. A. Mamedov, dan R. G. Rizayev. 1992. Oxidative Dehydrodimerization of Methane on Bi-Mn Oxides : Catalysts Active Component and Reaction Mechanism. *Catalysis Today.* 13: 511-516.
- [14] Baronetti, G. T., O. A. Scelza, and A. A. Castro. 1999. Structure of Unpromoted and Alkali Metal Promoted MnOx -Based Catalysts for Oxidative Coupling of Methane. *App. Catalysis.* 61: 311-328.
- [15] Mariscal, R., M. A. Peña, dan J. L. G. Fierro. 1995. "Promoter Effects of Dichloromethane on the Oxidative Coupling of Methane Over MnMgO Catalysts." *App. Catalysis A: General.* 31: 243-261.
- [16] Wöllner, A. and F. Lange. 1993. Characterization of Mixed Copper-Manganese Oxides Supported on Titania Catalysts for Selective Oxidation of Ammonia. *App. Catalysis A : General.* 94: 181-203.
- [17] Bar, T. L. 1991. Recent Advance in X- Ray Photoelectron Spectroscopy Studies in Oxides. *J. Vac. Sci. Technology. A.* 9(3): 1973-1805.
- [18] Wang, D., M.A. Rosynek, dan J. H. Lunsford. 1995. Oxidative Coupling of Methane Over Oxide-Supported Sodium-Manganese Catalysts. *J. Catalysis.* 155. 390-402.
- [19] Nor Aziah Buang. 2000. Zirconia Based Catalysts for Environmental Emission Control: Synthesis, Characterisation and Catalytic Activity. Universiti Teknologi Malaysia: *Tesis Ph.D.*
- [20] Yamashita, T., and Vannice, A. 1996. No Decomposition over Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. of Catalysis.* 163: 158-168.